
(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010068654 A
(43)Date of publication of application: 23.07.2001

(21)Application number: 1020000000671
(22)Date of filing: 07.01.2000

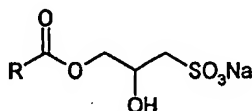
(71)Applicant: LG CHEM INVESTMENT, LTD
(72)Inventor: CHOI, JEONG JIN
HUH, TAE GYEONG
KIM, TAE SEONG
RANGMUNJEONG

(51)Int. Cl C07C309/68

(54) PREPARATION METHOD OF MONO ALKYL GLYCERYL SULFONATE

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a preparation method of mono alkyl glyceryl sulfonate by using an anionic and a non-ionic surfactants, which is less irritant to human skin and stable in hard water and has excellent bio-degradation property. It is used in a cosmetic soap.



CONSTITUTION: The compound is represented by the chemical formula 2, wherein R is C7-19 saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon radicals. The compound is prepared by reacting glycidyl fatty acid ester with the mixture of sodium sulfite and sodium bisulfite in water or low aliphatic alcohols or their mixture as a solvent and non-ionic or anionic surfactant as a catalyst. The used catalysts are 0.1-10 wt.% and the mole ratio of glycidyl fatty acid ester to the mixed sodium sulfite and sodium bisulfite is 1.0 : 0.95 - 1.0 : 1.3.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (20020430)

Patent registration number (1003379860000)

Date of registration (20020513)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C07C 309/68		(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2001-0068654 2001년07월23일
(21) 출원번호	10-2000-0000671		
(22) 출원일자	2000년01월07일		
(71) 출원인	주식회사 엘지씨아이, 성재갑 대한민국 150-875 서울 영등포구 여의도동 20번지		
(72) 발명자	최정진 대한민국 302-150 대전광역시서구만년동1-1초원아파트101-1503 랑문정 대한민국 305-390 대전광역시유성구전민동세종아파트108-606 김태성 대한민국 305-390 대전광역시유성구전민동세종아파트102-203 허태경 대한민국 302-122 대전광역시서구둔산2동샘머리아파트109-604		
(74) 대리인	최규팔		
(77) 심사청구	있음		
(54) 출원명	모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법		

요약

본 발명은 글리시딜 지방산 에스테르에 물 및 저급 알코올의 단독 또는 혼합 용매상에서 음이온 또는 비이온 계면활성제를 촉매로 하고 중아황산 나트륨과 아황산 나트륨의 혼합물을 반응시킴을 특징으로 하는 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

지방산, 음이온, 비이온, 계면활성제, 아황산나트륨

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 음이온계 계면활성제의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세히 설명하면, 본 발명은 화학식 $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (식중, R은 탄소수 7 내지 19의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 라디칼임)으로 표시 되는 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법으로서, 화학식 RCOO M (식중, R은 상기한 바와 같고, M은 나트륨, 칼륨 또는 암모늄임)인 우지, 돈지 등의 동물유와 야자유, 팜유 및 팜핵유 등의 식물유로부터 유도되는 지방산의 단독 또는 혼합 지방산의 알칼리 금속염 또는 암모늄염과 과량의 에피클로로하이드린을 반응온도 100 내지 130℃에서 4급암모늄염을 촉매로 하여 반응시켜 얻어진 글리시딜 에스테르에 물 및 저급 알코올의 단독 또는 혼합 용매상에서 음이온 또는 비이온 계면활성제를 촉매로 하고 설포네이트제로서 중아황산 나트륨을 주성분으로 하고 아황산 나트륨을 보조성분으로 하는 혼합물을 반응시킴을 특징으로 하는 음이온계 계면활성제의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 으로 표시되는 음이온계 계면활성제는 다른 일반적인 음이온계 계면활성제에 비해 여러 가지 유리한 특성을 가지고 있는데 우수한 생분해도를 가지며, 인체에 저자극성이며, 사용감과 보습력이 우수하다. 또한 기포력, 헐거움이 우수하며 그 수용액이 중성을 나타내어 피부에 대한 자극성이 낮아 인체 세정용품에 응용 가능성이 높으며, 물에 대한 용해도가 매우 낮고 경수에 대한 안정성이 높아 화장비누를 비롯한 고풍상의 세정용품에 매우 적합한 특성을 가지고 있으며 유화 및 분산에 의하여 액상형 제품에 적용이 가능하다.

미국특허 제3,960,782호에 따르면, 모노알킬 글리세릴 설포네이트를 삼푸 조성물 중의 한 성분으로 사용한 예가 있으며, 그의 제조는 다음과 같이 제시하였다. 우선 에피클로로하이드린과 중아황산 나트륨을 반응시켜 2,3-에폭시-1-프로판 설포네이트를 합성하고 여기에 수산화 나트륨으로 중화시켜 소듐 2,3-디하이드록시-1-프로판 설포네이트를 합성한 후 지방산과 에스테르화 반응을 통하여 모노알킬 글리세릴 설포네이트를 제조하였다. 이와 같은 제조방법은 상대적으로 고온의 반응조건이 필요하고 지방산을 과량 사용하여야 하며, 반응 후에 과량의 미반응 지방산을 유기용매에 분산시켜 거름법으로 제거시키거나, 진공 감압장치를 사용하여 증류하여야 한다. 또한 반응 중에 생성되는 기포를 억제시키기 위해 반응 초기부터 과량의 지방산을 투입하여야 한다. 이와 같은 제조 방법은 과량의 미반응 지방산을 제거하여 목적 화합물을 제조하는 좋은 방법이지만은 하나 시설의 취급 및 조절이 간단하지 않으며, 지방산과 지방산에 난용성인 염과의 반응으로서 반응성이 좋지않아 전체적으로 수율이 감소하는 단점이 있다. 또한 소듐 2,3-디하이드록시-1-프로판 설포네이트를 제조하는 과정에서 생성되는 소금을 제거하기 어렵기 때문에 제품 적용시 성능이 저하되며 제한적으로 사용될 수 밖에 없는 단점이 있다.

이외에도 다음의 두 가지 방법을 통해 제조할 수 있는데, 첫 번째 방법은 지방산과 에피클로로하이드린을 반응시켜 3-클로로-2-히드록시프로필 알킬에스테르를 합성한 후 여기에 아황산 나트륨 및 중아황산 나트륨을 사용하여 스트레커(strecker)반응을 이용하여 클로리드기를 설포네이트와 치환하여 제조할 수 있으나, 이 방법은 분자내 에스테르 결합과 클로리드가 쉽게 가수분해되어 수율이 감소하고 치환시 소금이 생성된다는 단점이 있다. 또 다른 제조방법은 에피클로로하이드린과 중아황산 나트륨을 반응시켜 얻어진 소듐 3-클로로-2-히드록시 프로판 설포네이트에 알칼리 금속 또는 암모늄 지방산염을 반응시켜 제조할 수 있으나, 이 방법은 반응 혼합물의 높은 pH에 의해 에스테르 결합이 쉽게 가수 분해되어 수율이 감소하여 소금이 생성되어 무기염류의 함량이 높아지는 단점이 있다.

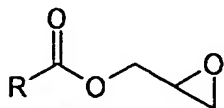
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 상술한 선행기술의 문제점을 개선하기위해 수많은 연구와 실험을 거듭한 결과, 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조 수율의 감소를 크게 개선하고, 제조 설비 및 취급이 용이한 제조과정으로 최종 목적물인 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 무기염류 함량을 대폭 감소시킬 수 있음을 밝혀내고 본 발명을 완성하게 되었다.

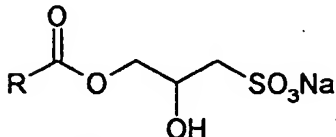
발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 화학식 1의 글리시딜 지방산 에스테르에 물 및 저급 알코올의 단독 또는 혼합 용매상에서 음이온 또는 비이온 계면활성제를 촉매로 하고 중아황산 나트륨과 아황산 나트륨의 혼합물을 반응시킴을 특징으로 하는 하기 화학식 2의 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서,

R은 탄소수 7에서 19까지의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 라디칼을 나타낸다.

상기한 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조 방법을 보다 자세히 설명하면 다음과 같다. 우선 중간체 화합물인 글리시딜 지방산 에스테르의 제조는 건조 지방산염에 4급암모늄염 촉매하에서 무게대비 2배 이상의 에피클로로하이드린을 반응시켜 중간체인 글리시딜 지방산 에스테르(화학식 1)를 제조한다. 생성된 무기염류를 필터하여 제거하고 과량의 에피클로로하이드린은 증류하여 회수한다. 지방산염의 예로는 탄소수 8에서 20까지의 포화 또는 불포화 알킬기를 갖는 우지, 돈지 등의 동물유와 야자유, 팜유 및 팜핵유 등의 식물유로부터 유도되는 단독 또는 혼합 지방산의 알칼리 금속염 또는 암모늄염 등을 들 수 있다. 촉매로 사용되어지는 4급암모늄염은 화학식 R_4NX 를 가지며, 식에서 R은 탄소수 1 내지 8의 탄화수소 라디칼이며, X는 클로리드 또는 브롬 음이온으로서, 테트라메틸 암모늄 클로리드, 테트라 노르말부틸 암모늄 클로리드 등을 예로 들 수 있다.

상기에서 제조한 중간체인 글리시딜 지방산 에스테르에 물과 저급 알코올의 단독 혹은 혼합 용매상에서, 음이온 또는 비이온 계면활성제를 촉매로 사용하고, 설포네이트제로 중아황산 나트륨을 주성분으로 하고 아황산 나트륨을 보조 성분으로 하는 혼합물을 반응시켜 모노알킬 글리세릴 설포네이트(화학식 2)를 제조한다. 반응 용매로 사용되는 저급 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등이 있으며, 에탄올이 바람직하다. 물과 알코올의 혼합비는 물을 기준으로 하여 알코올의 비가 50 내지 200 중량%에서 행하여지며, 80 내지 120 중량%가 바람직하다. 반응물의 양이 용매의 양대비 10 내지 60 중량%에서 행하여지며, 30 내지 50 중량%가 바람직하다. 반응 온도는 70 내지 130℃에서 행하여지며, 80 내지 100℃가 바람직하다. 촉매로 사용되어지는 음이온 또는 비이온 계면활성제는 당해 기술분야의 통상적인 계면활성제를 사용할 수 있으나, 바람직하게는 모노알킬 글리세릴 설포네이트, 나트륨 라우릴 설페이트, 나트륨 라우릴 에테르 설포네이트 및 노닐 페놀 에테르 중에서 선택 사용된다. 계면활성제의 사용량은 0.1 내지 10 중량%에서 행해지며, 0.5 내지 2 중량% 사용이 바람직하다. 중아황산 나트륨과 아황산 나트륨의 혼합비는 (60 대 40) 내지 (99.5 대 0.5)에서 행하여지며, (90 대 10) 내지 (99 대 1)이 바람직하다. 또한 글리시딜 지방산 에스테르와 설포네이트제의 당량비는 (1 대 0.95) 내지 (1 대 1.3)의 당량비에서 행하여지며, (1 대 0.98) 내지 (1 대 1.1)의 당량비가 바람직하다.

최종 생성물의 함량 분석법은 다음과 같다. 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 함량은 메틸렌 블루를 지시약으로 하고 음이온 계면활성제의 분산 적정에 의해 클로로포름층과 물층이 동일한 청색을 나타낼 때를 종말점으로 하는 분산 적정법의 역 적정법으로 측정하였으며, 그 계산식은 다음과 같다.

$$\text{함량(\%)} = \frac{(B-A) \times 0.004 \times f \times MW}{S \times 10} \times 100$$

A: 공시험의 적정에 소비된 양이온 계면활성제 표준용액의 양(ml)

B: 시료 용액의 적정에 소비된 양이온 계면활성제 표준용액의 양(ml)

f: 양이온 계면활성제 표준용액의 용(factor)

S: 시료의 채취량(g)

MW: 시료의 분자량

다음의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하여 이해를 돕기 위한 것 일뿐, 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 실시예에 국한되는 것은 아니다.

(실시예 1)

3구 플라스크에 환류 콘덴서를 설치하고 수분 함량 3%인 건조 팜핵유 지방산 나트륨염 200g, 테트라 노르말부틸 암모늄 클로리드 0.9g 및 에피클로로하이드린 400g을 투입하고 반응기 내부온도를 에피클로로하이드린이 환류되도록 120℃로 올린 후 미반응 팜핵유 지방산 나트륨염을 페놀프탈레인용 지시약으로 표준 염산 용액으로 적정하여 모두 사라질 때까지 1시간 30분 동안 반응을 진행시킨다. 반응이 종료하면 생성된 나트륨 클로리드를 필터하여 제거하고 과량의 에피클로로하이드린을 증류 제거하여 글리시딜 팜핵유 지방산 에스테르 204g을 얻었다. 여기에 물 169g, 에탄올 169g을 투입하고 모노팜핵유 글리세릴 설포네이트를 1.4g 첨가하고, 중아황산 나트륨 77.1g과 아황산 나트륨 5.1g을 투입하고 반응기 내부온도를 82℃가 되도록 하여 음이온 계면활성제 정량법에 따라 목적 화합물을 정량하여 최대 수율이 될 때까지 5시간 동안 반응을 진행한다. 최종적으로 반응 혼합물중 모노팜핵유 글리세릴 설포네이트 38.9 중량%, 수율 97.2%를 얻었다.

(실시예 2)

3구 플라스크에 환류 콘덴서, 전동식 교반기를 설치하고 수분 함량 3%인 건조 팜유 지방산 나트륨염 200g, 테트라 메틸 암모늄 클로리드 0.5g 및 에피클로로하이드린 400g을 투입하고 반응기 내부온도를 에피클로로하이드린이 환류되도록 올린 후 미반응 팜유 지방산 나트륨염을 페놀프탈레인용 지시약으로 표준 염산 용액으로 적정하여 모두 사라질 때까지 2시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응이 종료하면 생성된 나트륨 클로리드를 필터하여 제거하고 과량의 에피클로로하이드린을 증류하여 제거한다. 글리시딜 팜유 지방산 에스테르 198g을 얻었다. 여기에 물 251g을 투입하고 나트륨 라우릴 에테르 설포네이트를 11.8g(28% active) 첨가하고, 중아황산 나트륨 57.7g과 아황산 나트륨 3.8g을 투입하고 반응기 내부온도를 95℃가 되도록 하여 음이온 계면활성제 정량법에 따라 목적 화합물을 정량하여 최대 수율이 될 때까지 4시간 동안 반응을 진행한다. 최종적으로 반응 혼합물중 모노팜유 글리세릴 설포네이트 46.2 중량%, 수율 92.3%를 얻었다.

(실시예 3)

3구 플라스크에 환류 콘덴서를 설치하고 수분 함량 3%인 건조 팜핵유와 우지가 4:6으로 혼합된 지방산 나트륨염 200g, 테트라 노르말부틸 암모늄 클로리드 0.8g 및 에피클로로하이드린 400g을 투입하고 반응기 내부온도를 에피클로로하이드린이 환류되도록 올린 후 미반응 팜핵유 및 우지 지방산 나트륨염을 페놀프탈레인용 지시약으로 표준 염산 용액으로 적정하여 모두 사라질 때까지 1시간 30분 동안 반응을 진행시킨다. 반응이 종료하면 생성된 나트륨 클로리드를 필터하여 제거하고 과량의 에피클로로하이드린을 증류 제거하여 팜핵유와 우지의 혼합 글리시딜 지방산 에스테르 206g을 얻었다. 여기에 물 331g, 에탄올 221g을 투입하고 나트륨 라우릴 설포네이트를 2.8g 첨가하고, 중아황산 나트륨 69.6g과 아황산 나트륨 4.6g을 투입하고 반응기 내부온도를 85℃가 되도록 하여 음이온 계면활성제 정량법에 따라 목적 화합물을 정량하여 최대 수율이 될 때까지 7시간 동안 반응을 진행한다. 최종적으로 반응 혼합물중 알킬기가 팜핵유와 우지의 혼합 모노알킬 글리세릴 설포네이트 29.2 중량%, 수율 97.3%를 얻었다.

(실시예 4)

3구 플라스크에 환류 콘덴서를 설치하고 수분 함량 3%인 건조 경화 코코야자유와 우지가 3:7로 혼합된 지방산 나트륨염 200g, 테트라 메틸 암모늄 클로리드 0.4g 및 에피클로로하이드린 400g을 투입하고 반응기 내부온도를 에피클로로하이드린이 환류되도록 올린 후 미반응 팜핵유 및 우지 지방산 나트륨염을 페놀프탈레인용 지시약으로 표준 염산 용액으로 적정하여 모두 사라질 때까지 1시간 30분 동안 반응을 진행시킨다. 반응이 종료하면 생성된 나트륨 클로리드를 필터하여 제거하고 과량의 에피클로로하이드린을 증류 제거하여 경화 코코야자유와 우지의 혼합 글리시딜 지방산 에스테르 210g을 얻었다. 여기에 물 158g, 에탄올 238g을 투입하고 노닐 페놀 에테르 NP-12 5.5g 첨가하고, 중아황산 나트륨 67.3g과 아황산 나트륨 4.5g을 투입하고 반응기 내부온도를 85℃가 되도록 하여 음이온 계면활성제 정량법에 따라 목적 화합물을 정량하여 최대 수율이 될 때까지 7시간 동안 반응을 진행한다. 최종적으로 반응 혼합물중 알킬기가 코코야자유와 우지가 3:7인 혼합 모노알킬 글리세릴 설포네이트 37.6 중량%, 수율 94.0%를 얻었다.

발명의 효과

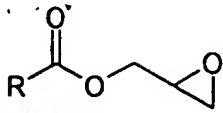
본 발명의 제조방법은 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조 수율이 높고, 제조설비 및 취급이 용이하며 최종 목적물질인 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 무기염류 함량을 대폭 감소시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

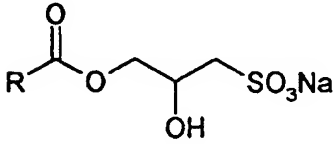
청구항 1.

하기 화학식 1의 글리시딜 지방산 에스테르에 물 및 저급 알코올의 단독 또는 혼합 용매상에서 음이온 또는 비이온 계면활성제를 촉매로 하고 중아황산 나트륨과 아황산 나트륨의 혼합물을 반응시킴을 특징으로 하는 하기 화학식 2의 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기에서,

R은 탄소수 7 내지 19인 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 라디칼을 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

촉매로서 음이온 또는 비이온 계면활성제를 0.1 내지 10 중량% 사용하는 것을 특징으로 하는 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

음이온 또는 비이온 계면활성제가 모노알킬 글리세릴 설포네이트, 나트륨 라우릴 설페이트, 나트륨 라우릴 에테르 설포네이트 및 노닐 페놀 에테르 중에서 선택 사용됨을 특징으로 하는 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

글리시딜 지방산 에스테르와 중아황산 나트륨과 아황산 나트륨의 혼합물의 당량비가 (1.0 대 0.95) 내지 (1.0 대 1.3)임을 특징으로 하는 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

반응용매가 물 또는 저급 알코올의 단독 또는 혼합용매임을 특징으로 하는 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

반응물의 양이 용매의 양 대비 10 내지 60 중량% 임을 특징으로 하는 모노알킬 글리세릴 설포네이트의 제조방법.